

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

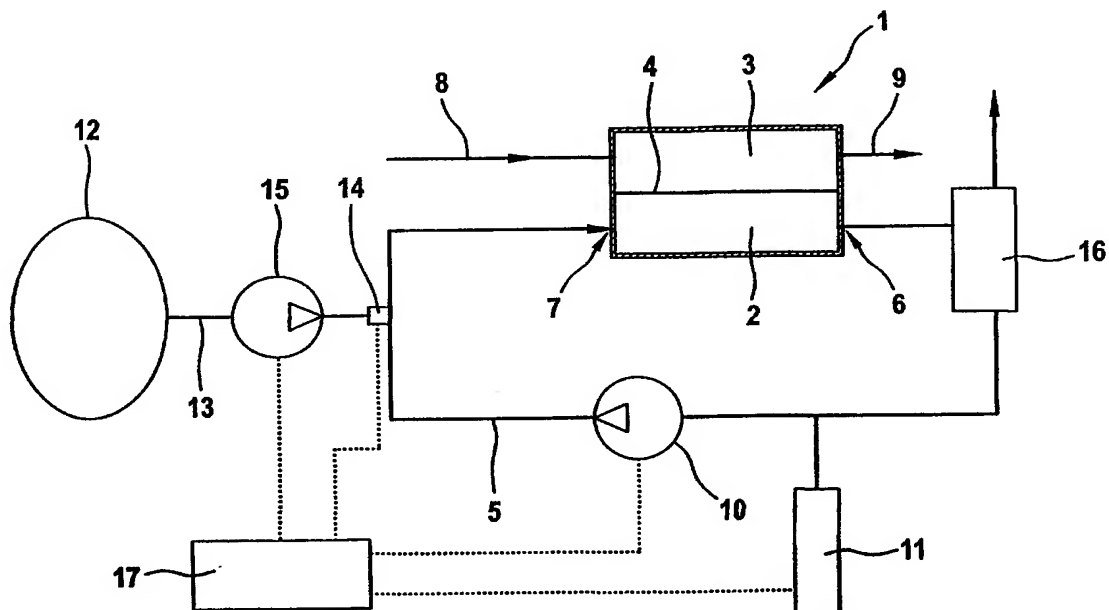
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/52339 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01M 8/04** (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÜLLER, Jens, Thomas** [DE/DE]; Fünf-Bäume-Weg 195, 89081 Ulm (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/11587**
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
21. November 2000 (21.11.2000) (74) Anwälte: **DAHMEN, Toni** usw.; DaimlerChrysler AG, Intellectual Property Management, FTP - C 106, 70546 Stuttgart (DE).
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch** (81) Bestimmungsstaaten (national): **JP, US.**
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 00 514.4 8. Januar 2000 (08.01.2000) **DE** (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DAIMLERCHRYSLER AG** [DE/DE]; Epplestrasse 225, 70567 Stuttgart (DE).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **LIQUID-FUEL-CELL SYSTEM**

(54) Bezeichnung: **FLÜSSIG BRENNSTOFFZELLENSYSTEM**



(57) Abstract: The invention relates to a fuel cell system comprising an anode chamber (2) and a cathode chamber (3), which are separated from one another by a proton-conductive membrane (4). A gas containing oxygen flows through the cathode chamber. A liquid fuel/coolant mixture, preferably a mixture of methanol and water is guided in a circuit through the anode chamber. To provide greater frost-protection and improved cold-starting capability, a temperature in the fuel in the anode circuit is increased.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/52339 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

---

**(57) Zusammenfassung:** Ein Brennstoffzellensystem mit einem Anodenraum (2) und einem Kathodenraum (3), die durch eine protonenleitende Membran voneinander getrennt sind. Der Kathodenraum wird von einem sauerstoffhaltigen Gas durchströmt. Durch den Anodenraum wird ein flüssiges Brennmittel/Kühlmittelgemisch, vorzugsweise ein Methanol/Wassergemisch im Kreislauf geführt. Zur Verbesserung des Frostschutzes und der Kaltstartfähigkeit wird vorgeschlagen, auch bei Stillstand eine Temperatur im Brennstoffzellensystem zu überwachen und bei sinkender Temperatur die Brennmittelkonzentration im Anodenkreislauf zu erhöhen.

## FLÜSSIGBRENNSTOFFZELLENSYSTEM

Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem und ein Verfahren zum Betreiben eines solchen Brennstoffzellensystems mit den Merkmalen gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 beziehungsweise 6.

Für die Alltagstauglichkeit von Brennstoffzellensystemen, insbesondere beim Einsatz in Fahrzeugen, sind Frostsicherheit und Kaltstarttauglichkeit wesentliche Kriterien. Für Brennstoffzellensystem bedeutet dies wegen der vorhandenen Mengen an Wasser ein Problem. Auch für die sogenannte Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), die wegen des Direktbetriebes mit flüssigem Brennmittel/Kühlmittelgemisch sehr weitreichende Systemvereinfachungen erwarten läßt, ist das Frostschutz- und Kaltstartproblem bislang ungelöst.

Ein gattungsgemäßes Brennstoffzellensystem ist aus der DE 198 07 876 A1 bekannt. Dort wird auf der Anodenseite ein flüssiges Methanol/Wassergemisch im Kreislauf geführt. Zur Gewährleistung einer konstanten Methanolkonzentration wird aus einem Vorratsbehälter Methanol in den Anodenkreislauf zudosiert. Die Dosiermenge wird dabei mit Hilfe eines Konzentrationssensors im Anodenkreislauf ermittelt. Als Kühlmittel werden Flüssigkeiten oder ionische beziehungsweise nichtionische Zusätze zum Wasser mit guten Frostschutzeigenschaften vorgeschlagen.

-2-

Insbesondere für eine DMFC sind solche geeigneten Kühlmittel derzeit und wohl auch in absehbarer Zeit nicht verfügbar. Der physikalische Hintergrund ist der folgende:

Die DMFC wird üblicherweise bei Temperaturen um etwa 100° C betrieben. Die Methanolkonzentration liegt typischerweise zwischen 0,5 und 2 mol/l beziehungsweise 1,6 und 6,4 Gewichtsprozent. Ursache ist die Methanolpermeabilität verfügbarer Membranen. Wird Methanol in höheren Konzentrationen eingesetzt, diffundiert das überschüssige Methanol durch die Membran zur Kathode. Die Folge ist ein drastisch verringerter Wirkungsgrad. Andererseits beträgt die kryoskopische Konstante des Wassers 1,86 K kg/mol, das heißt pro mol/kg zugesetzten Additivs sinkt der Gefrierpunkt um nur 1,86 °C. Da es sich um eine kolligative Eigenschaft handelt, ist dieser Wert unabhängig von der Art des Additives. Der Gefrierpunkt der üblicherweise verwendeten Wasser/Methanolgemische liegt damit bei etwa -1 bis -4 °C.

Um zum Beispiel Frostschutz bis -30 °C zu gewährleisten, wird jedoch ein Additiv in einer Konzentration von über 16 mol/kg benötigt. Ein solches Additiv ist gegenwärtig nicht verfügbar. Ganz prinzipiell wird es auch langfristig nicht verfügbar sein, denn selbst ein relativ kleines Molekül mit einer angenommen Molmasse von 50 g/mol würde in einer Konzentration von 800 g/kg benötigt. Ein Gemisch dieser Zusammensetzung reicht jedoch nicht mehr aus, um die Anode stöchiometrisch mit Wasser zu versorgen. Für die Anodenreaktion werden jedoch Wasser und Methanol im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 benötigt. Alle Salze, Säuren und Basen kommen als Frostschutzadditive nicht in Frage, weil sie die elektrische Leitfähigkeit des Kühlwassers erhöhen und somit unweigerlich zu Kurzschlußströmen im Stack führen.

-3-

Es ist die Aufgabe der Erfindung ein mittels flüssigem Brennmittel/Kühlmittelgemisch betriebenes Brennstoffzellensystem und ein Verfahren zum Betreiben eines solchen Brennstoffzellensystems mit verbesserten Frostschutz- und Kaltstarteigenschaften zu schaffen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 beziehungsweise 6 gelöst.

Durch eine Erhöhung der Brennmittelkonzentration in der Anodenkreisleitung bei sinkender Temperatur wird der Gefrierpunkt des Brennmittel/Kühlmittelgemisches erhöht und somit Frostschutz gewährleistet, wobei sich gleichzeitig der Wirkungsgrad im Normalbetrieb des Systems nicht verschlechtert. Mit dieser Maßnahme wird ein Frostschutz bis  $-35^{\circ}\text{C}$  möglich. Gleichzeitig wird das Kaltstartverhalten durch eine schnellere Erwärmung der Brennstoffzelle verbessert, weil das Brennmittel aufgrund der erhöhten Konzentration vermehrt durch die Membran zur Kathode diffundiert und dort nach dem Start der Luftversorgung sofort katalytisch unter Wärmeabgabe oxidiert wird. Dadurch wird der Kaltstartvorgang erheblich beschleunigt.

Durch die Verwendung eines kombinierten Konzentrations- und Temperatursensors können Bauteile eingespart und somit die Kosten und der benötigte Bauraum reduziert werden.

Die Frostsicherheit kann auf einfache Weise dadurch gewährleistet werden, daß die Brennmittelkonzentration in der Anodenkreisleitung entweder durch kontinuierliche Anpassung des Konzentrations-Sollwertes an die sinkende Temperatur erhöht oder durch Vergleich der ermittelten Temperatur mit einer vorgegeben Temperaturschwelle sprunghaft angehoben wird.

-4-

Durch den Einsatz mehrerer Temperaturschwellen kann die zusätzlich benötigte Brennmittelmenge trotz ausreichendem Frostschutz reduziert und somit der Wirkungsgrad insgesamt verbessert werden. In diesem Fall wird nämlich das System nicht immer sofort beim Unterschreiten eines Temperaturschwellwertes auf einen maximalen Frostschutz umgestellt, sondern der Frostschutz wird an die tatsächliche Temperatur angepaßt.

Durch die Aktivierung der Temperaturüberwachung nur bei abgeschaltetem Brennstoffzellensystem wird der Aufwand reduziert. Gleichzeitig bedeutet dies aber kein Nachteil, weil das System während des Betriebs immer ausreichend warm ist und daher kein zusätzlicher Frostschutz notwendig ist.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen gehen aus den Unteransprüchen und der Beschreibung hervor. Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung, die den Prinzipaufbau eines vereinfacht dargestellten Brennstoffzellensystems zeigt, näher beschrieben.

Die insgesamt mit 1 bezeichnete Brennstoffzelle besteht aus einem Anodenraum 2 und einem Kathodenraum 3, die durch eine protonenleitende Membran 4 voneinander getrennt sind. Über eine Anodenkreisleitung 5, die einen Anodenraumausgang 6 mit einem Anodenraumeingang 7 der Brennstoffzelle 1 verbindet, wird ein flüssiges Brennmittel/Kühlmittelgemisch durch den Anodenraum 2 geführt. Als Brennmittel kann hierbei jede geeignete, bei Zimmertemperatur flüssige und elektrochemisch oxidierbare Substanz verwendet werden. Das im Ausführungsbeispiel beschriebene System wird mit flüssigem Methanol als Brennmittel und Wasser als Kühlmittel betrieben. Obwohl im folgenden nur noch die Verwendung eines Methanol/Wassergemisches beschrieben wird, soll der Schutzbereich dieser Anmeldung jedoch nicht auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt werden. Ein solches mit flüssigem Methanol/Wassergemisch betriebenes System

-5-

wird üblicherweise als Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) bezeichnet.

In den Kathodenraum 3 wird über eine Kathodenzuleitung 8 ein sauerstoffhaltiges Gas geleitet. Gemäß Ausführungsbeispiel wird hierzu Umgebungsluft verwendet. In der Brennstoffzelle 1 wird das Brennmittel an der Anode oxidiert, der Luftsauerstoff an der Kathode reduziert. Hierzu wird die protonenleitende Membran 4 auf den entsprechenden Oberflächen mit geeigneten Katalysatoren, wie zum Beispiel hochoberflächige Edelmetallmohre oder getragene Katalysatoren beschichtet. Von der Anodenseite können nun Protonen durch die protonenleitende Membran 4 wandern und sich an der Kathodenseite mit den Sauerstoffionen zu Wasser verbinden. Bei dieser elektrochemischen Reaktion entsteht zwischen den beiden Elektroden eine Spannung. Durch Parallel- beziehungsweise Hintereinanderschaltung vieler solcher Zellen zu einem sogenannten Stack können auch höhere Spannungen und Stromstärken erreicht werden.

Als Produkt entsteht am Anodenausgang ein mit Wasser und Methanol angereichertes Kohlendioxidgas. Dieses Flüssigkeits/Gasgemisch wird über die Anodenkreisleitung 5 aus dem Anodenraum 2 abgeführt. Die Restsauerstoff und Wasserdampf enthaltende Kathodenabluft wird über eine Kathodenabgasleitung 9 abgeführt. Um einen guten Wirkungsgrad zu erhalten kann die Umgebungsluft im Kathodenraum 3 vorzugsweise mit Überdruck bereitgestellt werden.

Auf der Anodenseite wird das Methanol/Wassergemisch mit Hilfe einer Pumpe 10 bei einem vorgegebenem Druck durch die Anodenkreisleitung 5 zirkuliert. Das Verhältnis von Wasser zu Methanol in der Anodenkreisleitung 5 wird mit Hilfe eines Sensors 11, der die Methanolkonzentration in der Anodenkreisleitung 5 mißt, eingestellt. In Abhängigkeit von

-6-

diesem Sensorsignal erfolgt dann üblicherweise eine Konzentrationsregelung für das Methanol/Wassergemisch, wobei das flüssige Methanol aus einem Methanolvorratsbehälter 12 über eine Zuführungsleitung 13 zugeführt und mit Hilfe einer nicht näher gezeigten Einspritzdüse 14 in die Anodenkreisleitung 5 eingespritzt wird. Der Einspritzdruck wird durch eine in der Zuführungsleitung 13 angeordneten Einspritzpumpe 15 erzeugt. Die Methanoldosierung erfolgt durch eine geeignete Ansteuerung der Einspritzdüse 14. Hierfür ist ein Steuergerät 17 vorgesehen, welches über gepunktet eingezeichnete Mess- beziehungsweise Steuerleitungen mit der Pumpe 10, dem Sensor 11, der Einspritzpumpe 15, der Einspritzdüse 14 und gegebenenfalls weiteren Komponenten verbunden ist. Dem Anodenraum 2 wird somit ständig ein Methanol/Wassergemisch mit vorzugsweise konstanter Methanolkonzentration zugeführt. Es ist aber auch denkbar, auch während des Betriebs des Brennstoffzellensystems die Methanolkonzentration zu variieren.

Auf der Anodenseite wird mit Hilfe eines Gasabscheiders 16 das mit Methanol- und Wasserdampf angereicherte Kohlendioxid aus dem Flüssigkeits/Gasgemisch in der Anodenkreisleitung 5 abgetrennt. Dabei soll ein zu hoher Methanolaustrag über das Kohlendioxidgas verhindert werden, da sonst der Gesamtwirkungsgrad des Systems verringert wird und gleichzeitig unverbranntes Methanol an die Umgebung abgegeben würde. Entgegen dem in der Zeichnung vereinfacht dargestellten Gasabscheider werden hierzu üblicherweise aufwendigere Vorrichtung eingesetzt.

Weiterhin ist eine Vorrichtung zur Ermittlung einer Temperatur  $T_{ist}$  vorgesehen. Hierzu können übliche Temperatursensoren verwendet werden. Vorteilhaft ist es, wenn der Sensor 11 als kombinierter Konzentrations- und Temperatursensor ausgeführt ist. Dadurch können zusätzliche Bauteile eingespart werden. Es ist jedoch



-7-

selbstverständlich auch möglich einen separaten Temperatursensor vorzusehen. Gemäß Ausführungsbeispiel ist der Sensor 11 in der Anodenkreisleitung 5 zwischen dem Gasabscheider 16 und der Pumpe 10 angeordnet. Es ist jedoch auch möglich, den Sensor 11 an einer anderen Stelle in der Anodenkreisleitung 5 oder auch direkt in der Brennstoffzelle 1 anzuordnen. Möglich ist es auch, einen Temperatursensor zu verwenden, der die Umgebungstemperatur mißt. Damit könnte allerdings die nach dem Abschalten in dem System noch enthaltene Wärme nicht berücksichtigt werden.

Erfindungsgemäß wird der Frostschutz für das System dadurch gewährleistet, daß die Konzentration  $K_{\text{MeOH}}$  des Methanol/Wassergemischs an die Temperatur  $T_{\text{ist}}$  in der Anodenkreisleitung 5 beziehungsweise an die herrschende Umgebungstemperatur angepaßt wird. Fällt die Temperatur  $T_{\text{ist}}$ , so wird die Konzentration  $K_{\text{MeOH}}$  erhöht und somit der Gefrierpunkt des Methanol/Wassergemisches erniedrigt. Dadurch wird der Frostschutz gewährleistet. Beim Kaltstart des Systems führt die erhöhte Methanolkonzentration  $K_{\text{MeOH}}$  außerdem zu einer schnelleren Erwärmung der Brennstoffzelle 1, weil das Methanol vermehrt durch die Membran 4 zur Kathode 3 diffundiert und dort nach dem Start der Luftversorgung sofort katalytisch unter Wärmeabgabe oxidiert wird. Dadurch wird der Kaltstartvorgang erheblich beschleunigt. Vorzugsweise erfolgt die Temperaturüberwachung und die damit verbundene Konzentrationsanpassung nur im Stillstand des Systems, weil im Betrieb der Brennstoffzelle 1 die Temperaturen ausreichend hoch sind. Allerdings kann für andere Anwendungsfälle die Temperatur auch während des Betriebs überwacht werden.

Der Sensor 11 überwacht permanent die Temperatur  $T_{\text{ist}}$  und gegebenenfalls die Konzentration  $K_{\text{MeOH}}$  des Methanol/Wassergemisches. Im Steuergerät 17 wird dann die gemessene Temperatur  $T_{\text{ist}}$  mit einem vorgegebenen Temperaturschwellwert

-8-

$T_{\text{schwell}}$  verglichen. Sobald im Stillstand die Temperatur  $T_{\text{ist}}$  unter den Temperaturschwellwert  $T_{\text{schwell}}$  fällt, zum Beispiel unter  $0^{\circ}\text{C}$ , wird die Methanolkonzentration  $K_{\text{MeOH}}$  in der Anodenkreisleitung 5 erhöht, indem zusätzliches Methanol in die Anodenkreisleitung 5 zugeführt wird. Hierzu wird die Einspritzpumpe 15 und die Einspritzdüse 14 vom Steuergerät 17 entsprechend angesteuert. Die Konzentrationserhöhung kann entweder durch einmaliges Zugeben einer vorgegebenen Methanolmenge oder anhand einer Regelung durch eine Konzentrationsüberwachung erfolgen. Im zweiten Fall ist es vorteilhaft, das Methanol/Wassergemisch in der Anodenkreisleitung 5 zumindest während des Regelvorganges zusätzlich mit Hilfe der Pumpe 10 umzuwälzen, damit die Konzentration laufend ausgeglichen wird. Außerdem ist dann der Konzentrationssensor 11 vorzugsweise stromauf der Einspritzdüse 14 in der Anodenkreisleitung 5 angeordnet, damit bei der Regelung der Sollwert  $K_{\text{soll}}$  für die Methanolkonzentration erst dann erreicht wird, wenn sich die Konzentration über die gesamte Anodenkreisleitung 5 bis zum Sensor 11 ausgebreitet hat.

Im Falle einer Regelung der Methanolkonzentration  $K_{\text{MeOH}}$  wird im Steuergerät 17 ein Konzentrations-Sollwert  $K_{\text{soll}}$  in Abhängigkeit der aktuellen Temperatur  $T_{\text{ist}}$  vorgegeben und dann die tatsächliche Methanolkonzentration  $K_{\text{MeOH}}$  anhand üblicher Steuer- oder Regelverfahren durch Ansteuerung der Einspritzpumpe 15 und des Einspritzventils 14 auf den vorgegebenen Konzentrations-Sollwert  $K_{\text{soll}}$  eingestellt. Eine Steuerung kann beispielsweise anhand eines im Steuergerät 17 abgelegten Kennfeldes erfolgen, wobei das Kennfeld vorgegebene Einspritzmengen für das Methanol in Abhängigkeit von der gemessenen Temperatur  $T_{\text{ist}}$  und der aktuellen Methanolkonzentration  $K_{\text{MeOH}}$  in der Anodenkreisleitung 5 enthält.

Alternativ können auch mehrere Temperaturschwellen  $T_{\text{schwell}_i}$  vorgegeben werden, wobei dann, wenn bei sinkender

- 9 -

Temperatur  $T_{ist}$  die nächst niedrigere Temperaturschwelle  $T_{schwell\_i+1}$  unterschritten wird, jeweils eine weitere vorgegebene Methanolmenge zugegeben oder eine höhere Methanolkonzentration  $K_{MeOH}$  eingestellt wird. Damit wird das System nicht immer sofort auf einen maximalen Frostschutz umgestellt, sondern der Frostschutz wird an die tatsächliche Temperatur angepaßt. Dadurch kann die zusätzlich benötigte Methanolmenge trotz ausreichendem Frostschutz reduziert und somit der Wirkungsgrad insgesamt verbessert werden.

Neben der Brennstoffzelle 1 selbst können auf diese Art und Weise gegebenenfalls noch weitere gefährdete Komponenten in dem System durch Zugabe von Methanol in einer für den Frostschutz ausreichenden Konzentration in Abhängigkeit von der momentanen Temperatur geschützt werden.

Patentansprüche

1. Brennstoffzellensystem (1) mit einem Anodenraum (2) und einem Kathodenraum (3), die durch eine protonenleitende Membran (4) voneinander getrennt sind, mit einer Kathodenzuleitung (8) zur Zufuhr von sauerstoffhaltigem Gas zum Kathodenraum (3), mit einer Kathodenabgasleitung (9), einer Anodenkreisleitung (5) zur Kreislaufführung eines flüssigen Brennmittel/Kühlmittelgemisches zwischen dem Anodenraumausgang (6) und dem Anodenraumeingang (7), mit einer Vorrichtung (11) zur Bestimmung der Brennmittelkonzentration ( $K_{MeOH}$ ) in der Anodenkreisleitung (5), mit einem Brennmittelvorratsbehälter (12), mit einer Leitung (13) zur Zufuhr von Brennmittel aus dem Brennmittelvorratsbehälter (12) in die Anodenkreisleitung (5), mit einer in der Leitung (13) angeordneten Vorrichtung (14) zur Dosierung des zugeführten Brennmittels in Abhängigkeit von der Brennmittelkonzentration ( $K_{MeOH}$ ), d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß eine Vorrichtung (11) zur Ermittlung einer Temperatur ( $T_{ist}$ ) vorgesehen ist und daß die Vorrichtung (14) zur Dosierung des zugeführten Brennmittels bei sinkender Temperatur ( $T_{ist}$ ) zur Erhöhung der Brennmittelkonzentration ( $K_{MeOH}$ ) in der Anodenkreisleitung (5) ansteuerbar ist.

2. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß eine Vorrichtung (17) zum Vergleichen der ermittelten Temperatur ( $T_{ist}$ ) mit einem vorgegebenen Temperaturschwellwert ( $T_{schwell}$ ) vorgesehen ist und daß die Vorrichtung (14) zur Dosierung des zugeführten Brennmittels

-11-

beim Unterschreiten des Temperaturschwellwertes ( $T_{\text{schwell}}$ ) zur Erhöhung der Brennmittelkonzentration ( $K_{\text{MeOH}}$ ) in der Anodenkreisleitung (5) ansteuerbar ist.

3. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Sensor (11) zur Erfassung der Umgebungstemperatur ( $T_{\text{ist}}$ ) oder der Temperatur ( $T_{\text{ist}}$ ) des Brennmittel/Kühlmittelgemisches in der Anodenkreisleitung (5) vorgesehen ist.

4. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein kombinierter Konzentrations- und Temperatursensor (11) in der Anodenkreisleitung (5) vorgesehen ist.

5. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor (11) zwischen dem Anodenraumausgang (6) und der Dosiereinrichtung (14) in der Anodenkreisleitung (5) angeordnet ist.

6. Verfahren zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems mit einem Anodenraum (2) und einem Kathodenraum (3), die durch eine protonenleitende Membran (4) voneinander getrennt sind, wobei der Kathodenraum (3) mit einem sauerstoffhaltigen Gas beaufschlagt wird, wobei ein flüssiges Brennmittel/Kühlmittelgemisch mit Hilfe einer Anodenkreisleitung (5) durch den Anodenraum (2) geführt wird, und wobei die Brennmittelkonzentration ( $K_{\text{MeOH}}$ ) während des Betriebs des Brennstoffzellensystems (1) auf einem vorgegebenen Konzentrations-Sollwert ( $K_{\text{soll}}$ ) gehalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Umgebungstemperatur ( $T_{\text{ist}}$ ) und/oder die Temperatur ( $T_{\text{ist}}$ ) des Brennmittel/Kühlmittelgemisches in der Anodenkreisleitung (5) ermittelt wird und daß bei sinkender Temperatur ( $T_{\text{ist}}$ ) zur Gewährleistung eines ausreichenden

-12-

Frostschutzes die Brennmittelkonzentration ( $K_{\text{MeOH}}$ ) in der Anodenkreisleitung (5) erhöht wird.

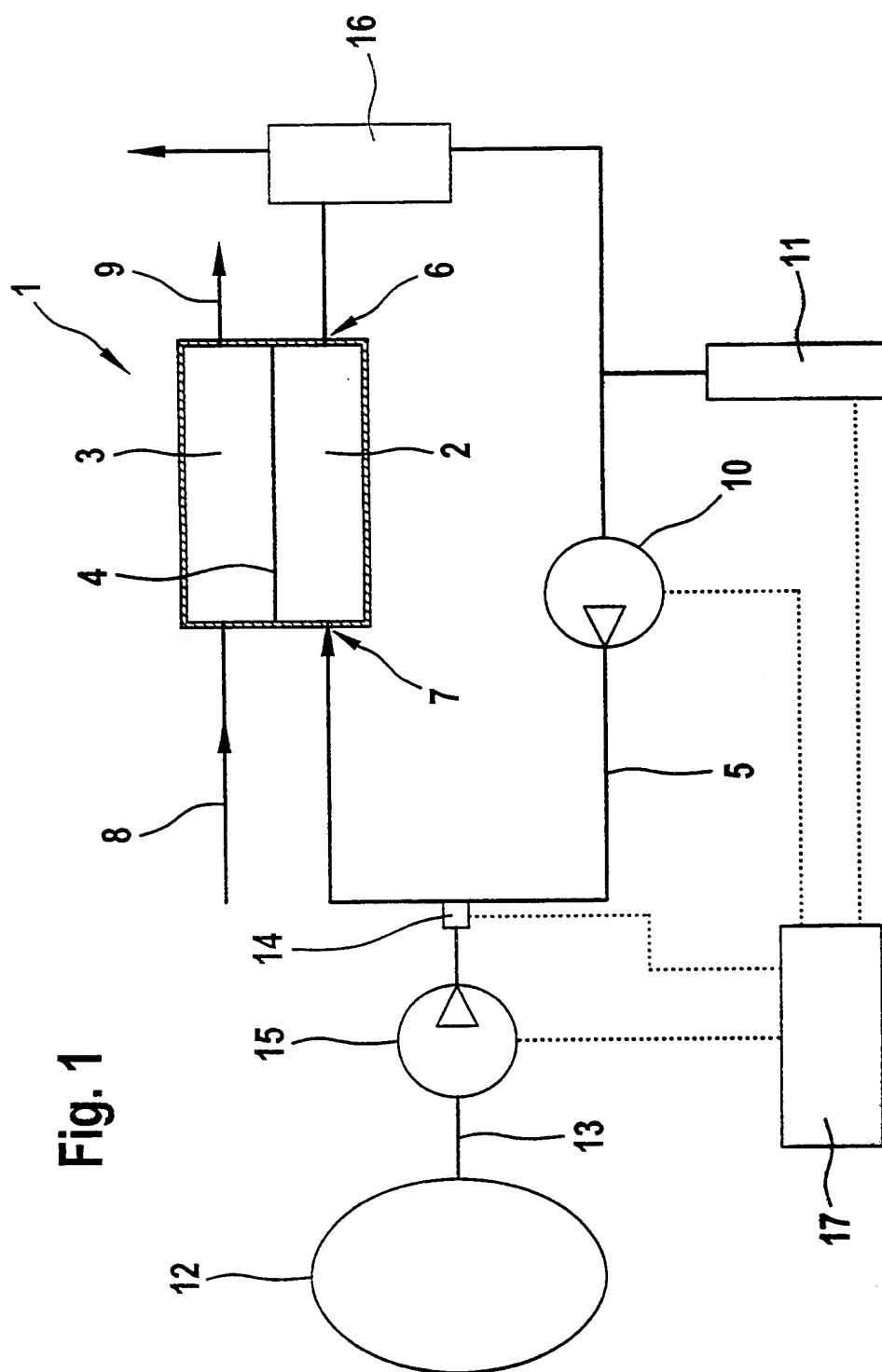
7. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Konzentrations-Sollwert ( $K_{\text{Soll}}$ ) in Abhängigkeit der ermittelten Temperatur ( $T_{\text{ist}}$ ) vorgegeben wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß laufend die ermittelte Temperatur ( $T_{\text{ist}}$ ) mit einem vorgegebenen Temperaturschwellwert ( $T_{\text{Schwell}}$ ) verglichen wird, und daß dann, wenn die ermittelte Temperatur ( $T_{\text{ist}}$ ) den Temperaturschwellwert ( $T_{\text{Schwell}}$ ) unterschreitet, die Brennmittelkonzentration ( $K_{\text{MeOH}}$ ) in der Anodenkreisleitung (5) erhöht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß mehrere Temperaturschwellen ( $T_{\text{Schwell}_i}$ ) vorgegeben werden, wobei dann, wenn bei sinkender Temperatur ( $T_{\text{ist}}$ ) die nächst niedrigere Temperaturschwelle ( $T_{\text{Schwell}_{i+1}}$ ) unterschritten wird, die Brennmittelkonzentration ( $K_{\text{MeOH}}$ ) in der Anodenkreisleitung (5) jeweils weiter erhöht wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß bei Unterschreiten eines vorgegeben Temperaturschwellwertes ( $T_{\text{Schwell}}$ ) eine vorgegebene Brennmittelmenge in die Anodenkreisleitung (5) zugegeben oder der vorgegebene Konzentrations-Sollwert ( $K_{\text{Soll}}$ ) erhöht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Temperaturüberwachung nur bei abgeschaltetem Brennstoffzellensystem (1) aktiviert ist.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic	Application No
PCT/EP	00/11587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01M8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 304 092 A (ROBERT BOSCH GMBH) 24 January 1973 (1973-01-24) page 2, line 128 - page 3, line 2 claim 1; figure 1 page 3, line 15 - line 20 page 2, line 21 - line 59 ---	1, 3, 6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 461 (E-689), 5 December 1988 (1988-12-05) -& JP 63 184267 A (HITACHI LTD), 29 July 1988 (1988-07-29) abstract ---	1
A	US 5 981 096 A (LAMM ARNOLD ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) column 4, line 52 - line 54 claim 1; figure 1 ---	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2001

Date of mailing of the international search report

08/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic Application No

PCT/EP 00/11587

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 221 (E-424), 2 August 1986 (1986-08-02) -& JP 61 058170 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD), 25 March 1986 (1986-03-25) abstract ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30 November 1998 (1998-11-30) -& JP 10 223249 A (TOYOTA MOTOR CORP), 21 August 1998 (1998-08-21) abstract ---	
A	DE 198 07 876 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;DBB FUEL CELL ENGINES GMBH (DE)) 26 August 1999 (1999-08-26) cited in the application -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatic Application No

PCT/EP 00/11587

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1304092 A	24-01-1973	DE 1907737 A CH 508285 A FR 2032734 A SE 357102 B	20-08-1970 31-05-1971 27-11-1970 12-06-1973
JP 63184267 A	29-07-1988	NONE	
US 5981096 A	09-11-1999	DE 19701560 A EP 0859421 A	30-07-1998 19-08-1998
JP 61058170 A	25-03-1986	NONE	
JP 10223249 A	21-08-1998	NONE	
DE 19807876 A	26-08-1999	AU 2604799 A AU 3141399 A WO 9944253 A WO 9944250 A EP 1060535 A EP 1060532 A	15-09-1999 15-09-1999 02-09-1999 02-09-1999 20-12-2000 20-12-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11587

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M8/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 304 092 A (ROBERT BOSCH GMBH) 24. Januar 1973 (1973-01-24) Seite 2, Zeile 128 - Seite 3, Zeile 2 Anspruch 1; Abbildung 1 Seite 3, Zeile 15 - Zeile 20 Seite 2, Zeile 21 - Zeile 59 ---	1, 3, 6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 461 (E-689), 5. Dezember 1988 (1988-12-05) -& JP 63 184267 A (HITACHI LTD), 29. Juli 1988 (1988-07-29) Zusammenfassung ---	1
A	US 5 981 096 A (LAMM ARNOLD ET AL) 9. November 1999 (1999-11-09) Spalte 4, Zeile 52 - Zeile 54 Anspruch 1; Abbildung 1 ---	1
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatic .s Aktenzeichen

PCT/EP 00/11587

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 221 (E-424), 2. August 1986 (1986-08-02) -& JP 61 058170 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD), 25. März 1986 (1986-03-25) Zusammenfassung ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30. November 1998 (1998-11-30) -& JP 10 223249 A (TOYOTA MOTOR CORP), 21. August 1998 (1998-08-21) Zusammenfassung ---	
A	DE 198 07 876 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;DBB FUEL CELL ENGINES GMBH (DE)) 26. August 1999 (1999-08-26) in der Anmeldung erwähnt -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 00/11587

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1304092 A	24-01-1973	DE 1907737 A CH 508285 A FR 2032734 A SE 357102 B	20-08-1970 31-05-1971 27-11-1970 12-06-1973
JP 63184267 A	29-07-1988	KEINE	
US 5981096 A	09-11-1999	DE 19701560 A EP 0859421 A	30-07-1998 19-08-1998
JP 61058170 A	25-03-1986	KEINE	
JP 10223249 A	21-08-1998	KEINE	
DE 19807876 A	26-08-1999	AU 2604799 A AU 3141399 A WO 9944253 A WO 9944250 A EP 1060535 A EP 1060532 A	15-09-1999 15-09-1999 02-09-1999 02-09-1999 20-12-2000 20-12-2000